(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-508797

第3部門第3区分

(43)公表日 平成7年(1995)9月28日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

C 0 8 G 18/58

NEK

8620 - 4 J

59/40

NJJ

8416-4 J

審査請求 有

FΙ

予備審査請求 未請求(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-508454 (86) (22)出願日 平成6年(1994)9月7日 (85)翻訳文提出日 平成7年(1995)5月8日 PCT/EP94/02979 (86)国際出願番号 (87)国際公開番号 WO95/07308 (87)国際公開日 平成7年(1995)3月16日 (31)優先権主張番号 88405 (32)優先日 1993年9月8日 ルクセンブルグ(LU) (33)優先権主張国 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU; M C, NL, PT, SE), CA, JP, US

(71)出願人 オイロベーイシェ ヴィルトシャフツゲマ インシャフト ルクセンブルク ルクセンブルク エル

2920 プラトー デュ キルヒベルク バ ーティマン ジャン モネ

(72)発明者 モルマン・ヴェルナー

ドイツ クロイツタール ディー57233

アム ヴォルフスロッホ 30

(72)発明者 イルレ・クリストーフ

ドイツ ズィーゲン ディー57076 シャ

ンツェンヴェーク 38

(74)代理人 弁理士 永井 義久

(54)【発明の名称】 異方性重合体とその製造方法

(57)【要約】

本発明は異方性重合体について述べたもので、この重合体は、化学式(I)のジエポキシドAの異方性重合体と、

ここで、YはO-CH₂、CH₂、あるいはC-C単結合を表しXは

のような構成要素を表し R_1 から R_5 は、各々、水煮、ハロゲン、メチル、エチル、プロピル、あるいはアチル基を表し、もしくは R_2 、 R_3 、 R_4 あるいは R_5 はベンゼン基を表し、 R_1 が水素でないときは、 R_3 から R_5 は水素を表し、 R_2 から R_5 が水素でないときは、 R_1 は水素を表し、そして R_2 から R_3 が水素でないときは、 R_3 は水素を表し、そして R_3 0のヘテロー窒素原子あるいはシクロアリファ

ティック トランス 1,4 - シグロヘキシレン基であり、 さらに、化学式 (II) から (VII) を有するジイソシアナ ートBの異方性重合体から成り

膨張が低く、断熱材、積層体、カバリング及びコーティ

ング等の建築材料として使用できる。

OCN N N R (VII)

ここで、Yは単純なC-C結合、CH.またはC.H. Xは

のような構成要素を表し、nは0もしくは1であり、 R_1 から R_2 は、化学式 (I)に示された原子あるいは基であり、ここで中央の基2は、シクロアリファティックトランス1、4-シクロヘキシレン基であってもよく、Rは (CH_2)。-NCOであり、ここで、ジエポキシドAとジイソシアナートBのモル比率がおよそ2:1から1:4である。本発明はまた、上記のジエポキシドAとジイソシアナートBが、およそ100から300 Cの温度で、モル比率がおよそ2:1から1:4で転化される、これら異方性重合体の製造方法についても述べている。これらの異方性重合体はその方向づけられた向きでの熱

請求の範囲

1. 化学式 (1) のジエポキシドAの異方性重合体と、

ここで、

YはO-CII2、CII2、あるいはC-C単粒合を表し

XII

のような構成要素を表し

R₁からR₅は、各々、水源、ハロゲン、メチル、エチル、プロピル、あるいはプチル 帯を表し、もしくは

R₂、R₃、R₄ あるいはR₈はペンゼン基を表し、

R₁が水素でないときは、R₂からR₆は水素を衰し、

R,からR,が水溝でないときは、R,は水溝を変し、そして

nは1から3であり、

ここで中央の絡2は、一つあるいは二つのヘテロー放客原子、あるいはシクロアリファティック トランスー1、4ーシクロヘキシレン益を有するヘテロアロマティック環であってもよく、

さらに、化学式(II)から(VII)を存するジイソシアナートBの異方性重合体から成 h

ここで.

Yは単なるC-C結合、CII,またはC,H。

XII

のような構成要素を安し、

nは0もしくは1であり、

R」からR。は、化学式(I)に示された原子あるいは基であり、

ここで中央の基2は、シクロアリファティック トランスー 1, 4 —シクロヘキシレン族であってもよく、

RIL (CII,)4-NCOであり、

ここで、ジエポキシドAとジイソシアナートBのモル比率がおよそ 2:1 から 1:4 である

骂方性混合体。

- 2. ジエポキシドAとジイソシアナートBのモル比率がおよそ1:1から1:1.5 である請求項1記載の異方性蛋合体。
- 3. 化学式 (I) と (II) のnが1である前求項1または2記載の異方性重合体。
- 4、大既は触似、行加共爪合川川最体、およびこれら以外の従来の添加物の存在のもとで、化学式 (I) のジエポキシドAとジイソシアナート (II) から (VII) から成るグループから選択されたジイソシアナートBが、およそ100から300での選度で、モル比率がおよそ2:1から1:4で転化される、前次項1から4記数の異方性重合体の製造方法。
- 5. ジェポキシドAとジイソシアナートBが、およそ150から220℃の追皮で、 転化される、錆水項4記載の方法。
 - 6. 触媒の存在下で転化が行われる間求項4または5記載の方法。
- 7. ルイス酸と弱いルイス塩基の錯体を触媒として使用する請求項6記載の方法。
- 8. アルミニウム クロライド トリフェニルフォスフィン オキサイド領体を触媒 として使用する請求項6.記録の方法。
- 9. 出発混合物の反応成分100重量部に対して、およそ0. 1から5重量部の触媒が使用される請求項7または8記載の方法。

明 細 書 界方性重合体とその製造方法

本発明は、液品ジェポキシドと液品ジイソシアナートの異方性重合体、および、このような異方性重合体を、大抵は触媒、付加共宜合用単量体、およびその他従来の添加物の存在のもとで、製造する方法に関するものである。

二官能イソシアナートとエポキシの反応生成物は公知である。これらは通常ポリ(イ ソシアヌレート オキサゾリジノン)という。イソシアナートの低温でのシクロトリ マリゼーションでは及初にイソシアヌレート単位体を生じ、これは高温下でのみエポ キシ基と反応して、五員のオキサゾリジノン ヘテロ環を形成する。

欧州特許出額EP-A-0 252 359号は、4, -エポキシプロポキシペンソイック アシド 4' -エポキシプロポキシフェニル エステルによる、4, 4' -ジイソシアナートフェニル ベンソエートの転化について述べている。この反応生成物は不適明である。液晶フェーズ (phase) 標道を有していず、結晶化された反応生成物だけを含有する。欧州特許出額EP-A-0 252 359号の述べるところによると、異方性重合体は種々の単量体の反応によって生ずるが、それは反応温度がエダクト (educt) の液晶範囲内にあるときに限られている。

メソ形化合物特性を持ったジェポキシドについては健々の利行物中に述べられている。たとえば、メソ形ジエポキシドは、種々の反応剤により転化されたとき、および単独量合されたときに、光学異性を有する重合体を生じることが知られている。日本特許出版63-10617号(1988)および58-206579号(1983)では様々のトリアロマティック ピスアゾメチン ジグリセリジル エーテルおよび同エステルの合成について述べている。「重合体のネットワークおよびゲルの合成、特徴、および理論」(S. M. アオーニー (Ahorni)編、プリナムプレス (Pienum Press)、ニューヨーク、p147)では、液晶特性を有するメソ形ジエポキシドからのポリエポキシネットワークの製造について、述べている。ここで用いられたジアロマチックおよびトリアロマチックジエポキシドは1cの広いフェーズ (phase)を持っている。液晶特性を有するジイソシアナートもまた、知られている(たとえば、W. モーマン (Mormann)、M. ブラーム (Brahm)「ポリマー (Polymer)」43、187(1

10. 得られた異方性重合体を後焼き処理する。原求項もから9の少なくともいずれか一つに記載のプロセス。

11. 異方性重合体の特性を改良するために、化学式(VIII)を有するモノイソシアナート、モノエポキシド、あるいはジシアナートの形での共重合用準量体Cを、ジェポキシドAとジイソシアナートBと共に、同時に転化させ、

ここでYおよびZiは、各々、NCO、OCN あるいは O であり、 さらにZiは、1から20の炭素瓜子の飢長を伴い、大抵は枝別れした、アルキル、ア ルキロシ、アルキロキシカルボニル、あるいはアシルオキシ基を示しており、 Xiは、

のような構成要素を表し、

aはOもしくは1であり、そして

R,からR,は、化学式 (I) に示された原子あるいは基である請求項5から 1 2 の少なくともいずれか一つに記載の方法。

- 12. 共盛合用単量体Cは、ジイソシアナートBのモルあたり、およそ0. 1から2モル使用する額求項 1 1 記載の方法。
- 13. 異方性重合体の通祭プロックが電場あるいは磁場をかけることによって、好ましい方向に向けられる請求項12記載の方法。

993))。メン形シクロトリマー、ジアロマチック。モノインシアナートは、単登 体エダクトに比較して 1 c特性の現れ方が非常に違い。通常、液晶特性はシクロトリマ 一化反応中に失われるものである。

本発明の目的は、ジイソシアナートとジエポキシドを組み合わせてその転化により 常に異方性重合体を生じさせること、およびこれらの異方性重合体の製造に特に適し た方法を提案することである。

ここで.

YはO-CH₂、CH₂、あるいはC-C単統合を扱し

XII

のような構成要素を安し

R,からR,は、各々、水素、ハロゲン、メチル、エチル、プロビル、あるいはブチル 蒸を夜し、もしくは

R. R. R. あるいはR.はペンゼン苺を嵌し、

R,が水楽でないときは、R,からR,は水素を表し、

R,からR,が水素でないときは、R,は水素を表し、そして

nは1から3であり、

ここで中央の基2は、一つあるいは二つのヘテロー窒素原子、あるいはシクロアリファティック トランスー1。4ーシクロヘキシレン基を有するヘテロアロマティック環であってもよく、

さらに、化学式(II) から (VII) を有するジイソシアナートBとの異方性重合体によりこの目的が速成される。

ここで、 YI±単なるC-C結合、CH₂またはC₂H₄ XI±

あると、イソシアヌレート構造の不利な特徴が出てしまう(結晶化、1c特性を失うこと)。ジエポキシドAとジイソシアナートBの特に有利なモル比率はおよそ1:1から1:1、5である。化学式(i) および(ii) のaの最適値は、それぞれ、1である。化学式(i) のZが、ビリジン基あるいはビリミジン基の形で一つあるいは二つのヘテロ窒 深原子と共に、もしくはトランスー1、4ーシクロヘキサン ジカルボン環基の形でシクロアリファティック トランスー1、4ーシクロヘキシレン基と共に、ヘテロアロマティック環を成していると好ましい。

本発明の課題はまた、上記のタイプの異方性重合体を、大抵は触酸および付加共重合 用単操体ならびにその他従来の该加物の存在のもとで、製造するプロセスについても含まれているが、これは、化学式(i)の液品ジェポキシドAと、ジイソシアナート(ii)から(Vii)のグループのなかから選択された液品ジイソシアナートBが、およそ100から300での温度で、およそ2:1から1:4のモル比率の変換については既に論した。およそ100から300での温度範囲が維持されるべきであるのは、次のような理由からである。つまり下限温度は、単量体が均一溶験するように決められたものであり、温度が低すぎると、オキサゾリジノン環の形成が好ましからぬ方法で物書される。上限温度の300でを超えると、得られるはずの利点がすべで失われる。好ましい温度観囲は150から220でである。

のような構成要素を表し、

nはOもしくは1であり、

R,からRsは、化学式(I)に示された原子あるいは基であり、

Rは (CH₁)。-NCOであり、

ここで中央の基Zは、シクロアリファティック トランスー1。 4 ーシクロヘキシレン基であってもよい。

化学式 (I) から (VII) によって示される化合物には、トランス-1, 4ージイソシアナートシクロヘキサン、メチレンピス (4ーイソシアナートペンピン) (MDI)、ヘキサメチレン ジイソシアナート (IIDI)、IIDIピクレット: (ピス (6ーイソシアナートへキシルアミノカルボニル)ー (6ーイソシアナートへキシル) アミン) およびトリス (6ーイソシアナートへキシル) イソシアスレート: (1, 3, 5ートリス (6ーイソシアナートへキシル)ー2、4, 6ートリオキソヘキサヒドロー1, 3, 5ートリアジン) などがある。これら以外の上述の化学式によって製造される単量体とそれらの製法が説明されているものとしてたとえば、W.モーマン (Mormann)、M. ブラーム (Brahm)の「ポリマー (Polymer)」 43、187-194 (1993)、W.モーマン (Mormann)、M. ブラーム (Brahm)の「マクロモレキュールズ

(Macromolecutes) 』 2 4 、1 0 9 6 - 1 1 0 1 (1 9 9 1) 、および J. A、ミクロヤニディース (Mikroyannidia) の「マクロモル、ケミ (Makromol. Chem.) 』 1 9 0 、1 8 6 7 - 1 8 7 9 (1 9 8 9) などがある。

本発明による異方性重合体がハロゲン関換基の場合、ファ素、塩素および臭素が好ま

本発明による具方性重合体における、ジエポキシドAとジイソシアナートBのモル比 車を適切に設定することが、量ましい効果を達成するために必要である。この比率が2 :1より低い場合、繋がけ密度が低すぎて不都合である。また、1:4より高い比率で

. Makromot. Chem.) 」 7 8、1 (1979))、アルカノレート (D. ブラウン (Broun)、J. ワイナート (Weinert)、「リーピッヒ アン、ケミ、 (Liebigs Ann. Chem.) 1976、221)、2 - エチルー4 - メチルイミダゾール (M. ウリベ (Uribe)、K. A. ホッド (Hodd) 「サーモシム、アクタ (Thermochim. Acta)」77、367 (1984))、ルイス酸-塩基酸体: たとえばK. アシダ (Ashida) 「ヨウロ (Eur.) J. セルブラスツ (Cell. Plast.) 3 (4)、122 (1980) およびAICI、トリフェニルフォスフィン オキサイド (たとえば、A. センディジャレビック (Sendijarevic) K. C. フリスチ (Frisch) 「J. ポリム、サイエンス バート (Polym Science Part) C」 28、199 (1990))。 触媒量は厳密に決められるものではない。 出発原料反応成分の100派量部に対して、およそ0、01から5重量部の触数が信用に使われる。

いくつかのケースでは、得られた異方性重合体を後焼きすると好ましい。この焼成は、150℃で2時間、200℃で1時間、そして250℃で1時間行われるというようなものが好ましい例である。

現方性重合体の特性を改良するために、特に1c特性、単量体混合物の融点、イソシアスレート単位体の形での中間生産物の溶融状態、および機かけ密度を最適化するために、化学式 (VIII) を有するモノイソシアナート、モノエポキシド、あるいはジシアナートの形での共宜合用単量体Cを、ジエポキシドAとジイソシアナートBと共に、転化するのが好ましい。

ここでYおよびZは、各々、NCO、OCN あるいはO であり、 さらにZは、1から20の炭素原子の額長を有し、大抵は検別れした、アルキル、ア ルキロシ、アルキロシカルボニル、あるいはアシルオキシ書を示しており。 Xit.



のような構成要素を表し、

oは0もしくは1であり、

R₁からR₆は、化学式(I)に示された収子あるいは基である。共量合用単量体Cを液 品ジイソシアナートB1モルあたり、およそ0.1から2モル使用すると有用である。

本発明の方法の反応条件は特に温度や触媒作用の制御面で、異方性重合体が有する好 ましい特性に収要な影響をもたらす。好適な条件とは、イソシアヌレート基の形成が抑 刻されるような条件である。低温で不適切な触媒のもとで主に発生するメソ形ジイソシ アナートのシクロトリマーは、反応混合物から析出した後はゆっくりとしか反応しない 結晶固体である。本発明によって、この問題を防止するには、特に適切な反応条件を選 択することである。こうすると、その反応はおよそ200℃を越える温度で有用に行わ れる。また出発原料を溶融したあとすぐに反応温度を下げることが可能である。ある種 のイソシアナート/エポキシ組成物では、特に非メソ形ジイソシアナートを使用する場 介、温度を所定まで下げることが預ましく、それによって光学異性フェーズ (phase) が得られる。さらに触覚を適切に選択することによって、本発明で達成される結果に効 果をもたらすことができる。上述のエダクト (educt) からメソ形度合体を製造するため には、シクロトリマリゼーションに対して、触媒としてただ従属的に作用するような触 媒が好ましく、特に上記のルイス職/ルイス塩基の錯体が好ましい。触媒として特にオ キサゾリジノン (イソシアナートとオキシランの反応生成物) の形成に対して作用し、 しばしば不溶性のイソシアスレートの形成を抑制するような触媒を用いることもまた、 有用である。さらに、最適化はイソシアナートの特別選択によって完成する。非メソ形 で柔軟なジイソシアナートのシクロトリマーはそれほど溶解しにくいというものでもな く、したがって特に好適な方法においてはエポキシ抜とのさらなる反応が可能となるの

本発明による重合体は、二つの重合体AとBの少なくとも一方が液晶特性を備えていれば、光学異性(凍結メソフェーズ)を有する。ニタイプの重合体の少なくとも一方か

00mlフラスコ内で模律しながら沸砕するまで加熱する。沸点において、0.15gのベンジルトリメチルアンモニウム プロマイドを添加し、反応混合物を90分間遷流させる。この混合物の冷却後、折出した固体を吸引で除去し、エピクロロヒドリンで2回、そしてエーテルで洗浄し、真空下で乾燥する。製品をトルエンで再結品させる。

权量: 10.6g 融点: 186℃

 $IR (x i s - n) : 17.32 (C=0) : 1504 (CII_2) : 107.2 (x-fn)$

: 1 2 5 6、1 1 6 0、9 1 2、8 3 8、7 5 8 cm - (オキシ

ラン)

255℃

'H-NMR: 2.74.2.89.3.38 (ABM. 6H); 3.95.4.

2 9 (dd, ³J=1 1 . 3 Hz, 4 H) ;

CDCI, 6. 9 2 . 8. 1 3 (AA' XX' . 3J=9. 1 IIa, 8 II) ; 7.

19 ppm (s. 41!)

13C-NMR: 44.6、49.9 (エポキシーC) ;68.9 (メチレン C

);114.5,122.7,132.4

CDC1, (lert. C) : 1 2 2. 3. 1 4 8. 4. 1 6 2. 8 (quart. C

);164.8ppm (C=0)

C, 11, 0, (462.46)

計算上のC: 67.5 H: 4.8 ・実際のC: 67.1 H: 4.9

2. アルミニウム クロライド トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒の製造

新鮮な昇嶽されたアルミニウム クロライド (0.633g)を、水素化カルシウム

特表平7-508797 (5)

ら触媒によってある混合物が製造されたとき、この混合物は溶解し、それによって重合 化を励起する。重合体の構造によっては、この単量体の混合物は、反応が始まったとき に光学飛性状態になることができ、重合化の回らそして反応が終わった後も温度的な安 定模界(分解)に到達するまで、この状態を保つことができる。その混合物が等方性を 派していても重合の最中に異方性フェーズ (phase) が発生するような温度のもとで硬 化する方法であっても、本発明の範囲に含まれる。適切な触媒は大体において公知であ

奪くべきことに、メソフェーズの形成は、本発明によるプロセスの上記出発原料の転 化の原申、そしてエダクト配合物の等力性の温度範囲内でも行われる。これは、1、3 位置換の五員環形成では、反応の始まったときのものより高いオーダーのシステムが実 際に予思されていなかったという点で、当業者にとって驚愕に鑑する。非メソ形ジイソ シアナートとのトリアロマティックジエポキシドの反応中にメソフェーズが形成される ことも同様に驚愕に価する。一般に公知であるメチレンピス(4ーイソシアナートペン ゼン)とトランスー1、4 - ジイソシアナートシクロヘキサンが好ましい。

本発明による飛方性爪合体は、温度膨張が低いことや道線方向の引っ張り強さといった多くの利点を有している。これらの有川な特性のために、従来のプロセス方法のなかで、断熱材、ラミネート、構成材、カバリング、コーティングなどの製造のための連集材料として使用することができる。

本発明を多くの実施例を用いて以下により詳しく説明する。

実施例1 (出発化合物の製造)

1. 液晶ジエステル ジエポキシドの製造

ヒドロキノン ピス (4ーエポキシブロポキシベンゾエート) の合成 ヒドロキノン ピス (4ーエポキシブロポキシベンゾエート) (17.5g) とエピ クロロヒドリン (139.0g) を、ネックが2本で湿波凝暗器と磁気機搾器付きの5

で得智した10mlのペンセン中に入れたサスペンジョンを、50ml保護ーガスフラスコ内で製造する。トリフェニルフォスフィン オキサイド (3.850g)を機抑しながら添加する。得られたパルブ状のかたまりを常温で2時間機抑する。それからペンゼンを破結乾燥で除去する。無色の粉末が得られる。

実統例2(液晶(トリアロマティック)ジイソシアナートおよび液晶(トリアロマティック)ジエポキシドの具方性ネットワーク)

メチルヒドロキノン ビス(4ーイソシアナートペンゾエート)(5.503g)、 ヒドロキノン ビス(4ーエポキシブロビルペンゾエート)(6.125g)およびア ルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド陸数(0.13 g)を、25mi 保護ーガスフラスコに加える。この混合物を均一化する。こうしてでき た混合物およその、5mgを顕微鏡ヒーティングステージ上で220℃で溶融し、偏光中 で到べる。ネマチック液品フェーズ(phase)構造が観察された。この試料が硬化する 関この構造は保たれる。30分後、試料は個化する。20K/minの加熱率で300℃ま で加熱されると、等方性は観察されなくなる。

DSC: (10K/min, 30°C, 30°-300°C)

135℃で吸熱 (ジイソシアナートの溶験) 195℃で発熱 (最高極大) (反応のビーク)

(220℃で90分間等温、280℃に連続加熱 (20K/min))

220℃から20K/minの加熱率で340℃の 温度までの速線加熱の間に、ガラス転移は観察 されなかった。

テストバーの製造

上記のメチルヒドロキノン ピス (4ーインシアナートペンゾエート) 、ヒドロキノ

特表平7-508797 (6)

ン ビス(4-エポキシブロポキシベンゾエート)およびアルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒の混合物のサンブルを200℃で溶験し、180℃で1時間焼成し、それから240℃で2時間焼成した。得られたテストバー(23x13x2mm)は透明ではなかった。

実施例3

ヒドロキノン ビス(4ーエポキシプロビルベンゾエート)(3.060g)、ヒドロキノン ビス(4ーイソシアナートベンゾエート)(2.577g)およびアルミニウムトリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒(0.06g)を、客境例)に類似した方法で均一化し転化させる。現方性製品が得られた。

実施例4 (液晶 (ジアロマティック) ジイソシアナートおよび液晶 (トリアロマティック) ジエポキシド) の鼻方性ネットワーク)

このようにして製造された混合物およそ0.5mgを偏光駆改捷で調べる。混合物を210℃で溶融しさらに等温的に処理し、光学等方な溶融物が吸初に観察された。5分後、液体は異方性となる。反応混合物の固化の最中に、液晶フェーズ構造が発生しつづける。硬化された重合体を290℃まで加熱しても等方性とならなかった。

DSC: (10K/min, 30°C, 30°-300°C)

70℃-110℃で吸熱(エダクトの溶酸) 140℃-270℃で広い発熱反応 212℃で商高様大(反応のビーク)

メチルヒドロキノン ピス (4 - エポキシブロポキシベンブエート) 5.077g
4.4'-ジイソシアナートフェニル ベンブエート 1.537g
アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0.10g

- 実施例10(液品(トリアロマティック)ジエポキシドおよび非メソ形(アリファティック)ジイソシアナートの鼻方性ネットワーク)

実施例2に対応して、ヒドロキノン ビス(4-エポキンプロビルペンゾエート)(5.347g)、トランス-1、4-ジイソシアナートシクロヘキサン(1.921g) およびアルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒(0.11g)の現合物を、製造する。

このようにして製造された混合物およそり、5mgを偏光顕微鏡で輝べる。混合物を190℃で溶験しさらに処理すると、液体は最初は等力性であるが、15分後光学異性となる。

DSC: (10K/min. 30°C. 30°-300°C)

67℃で吸熱(ジイソシアナートの溶融)

- 1. 185℃で発熱(最高極大)
- 2. 245℃で発熱(最高極大)

実施例11および12

以下の混合物を実施例 1 1 のように製造し、適切な温度で焼成すると、異方性ネット ワークが得られた:

トランス-1, 4-ジイソシアナートシクロヘキサン 1.953g

2. 306ででのヒーティング (20K/min、30で-350で) ステージ

事施例5から9

以下の混合物を実施例1のように製造し、適切な温度で焼成すると、異方性ネットワークが得られた:

N, N' - $ext{ <math> =$ $ext{ V}$ (4 - $ext{ <math> \pm$ $ext{ }$ $ext{ <math> +$ $ext{ }$ $ext{ <math> >$ $ext{ }$ $ext{ <math> >}$ $ext{ }$ $ext{ }$ $ext{ <math> =$ $ext{ }$ $ext{ }$ $ext{ }$ $ext{ <math> =$ $ext{ }$ $ext{ }$ $ext{ }$ $ext{ }$ $ext{ <math> =$ $ext{ }$ $ext{ }$

4、4°-ジイソシアナートフェニル ペンゾエート 2、00g アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0. 069g

4, 4' - ジイソシアナートフェニル ベンゾエート 1.000g N, N' - ピス (4 - エポキシプロポキシベンジリジン) - 1, 4 - ジアミノメチル ベンゼン 1.330g

アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド放縁 0.034c

4、4' -ジイソシアナートフェニル ベンゾエート 1、000g N, N' -ビス (4-エポキシプロポキシベンジリジン) -1, 4-ジアミノメチルベンゼン 1、330g

エチル メチル イミダゾール 0.039g.

メチルヒドロキノン ピス(4 - エポキシブロボキシベンゾエート) 3.811g 4.4'-ジイソシアナートフェニル ベンゾエート 4.614g アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0.

ノチルヒドロキノン ピス(4ーエポキシプロポキシベンゾエート) 5.606g アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0. llg

ヒドロキノン ピス(4ーエポキシプロポキシペンゾエート) 1.300g 1.6ージイソシアナートシクロヘキサン 0.47.2g アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0.02g

実施例13 (メソ形 (トリアロマティック) ピスアゾメチンジエポキシドおよび非メ ソ形 (アロマティックーアリファティック) ジイソシアナートの異方性ネットワーク)

実施例 2 に対応して、 1 、 4 ーピス(4 ーエポキシブロポキシフェニルアミン)ジベンジリジン(2 . 7 3 1 g)、メチレン ピス(4 ーイソシアナートペンゼン)(1 . 5978)およびアルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触収(0 、0 3 g)の等モル混合物を製造する。

このようにして製造された混合物およそ0. 5mgを偽光謀微鏡で関べる。混合物を 2.2.0でで溶散し1.5.0でまで冷却すると、液品フェーズ構造が形成される。

DSC:

- 1. 220℃から145℃まで冷却(20K/min)
- 2. 145℃で180分間等温
- 3. 190°C-300°C/20K/min

20K/minの加熱率で30℃からの連続加熱の 最中に228℃でガラス転移が観察された。

実施例14(メソ形(トリアロマティック)ジエステル ジエポキシドおよび非メソ

特表平7-508797 (ア)

形(アロマティックーアリファティック)ジイソシアナートの異方性ネットワーク)

実施例2に対応して、ヒドロキノンーピス(4 ーエポキシブロポキシペンゾエート) (5. 63g)、メチレン ピス(4 ーイソシアナートペンゼン) (3. 05g) および アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒(0. 11g) の混合物を製造する。

このようにして製造された混合物およその、5mgを偏光調改銀で調べる。混合物を240でで溶散し20K/minの加熱率で直接冷却すると、220での温度に到達すると、この混合物は光学異方となる。

DSC: (10K/min, 30°C, 30°C-300°C)

40℃で吸熱(ジイソシアナートの溶融)

1. 1 1 7℃で発熱(最高拡大)

2. 192℃で発熱 (最高極大)

1. 240℃から190℃まで冷却

2. 190℃で30分間停温

3. 190°C-300°C/20K/min

2 OK/minの加熱率で3 Oでからの連枝加熱の 最中に187ででガラス転移が観察された。

実統例15(ジアロマティック ジイソシアナート、トリアロマティック ジエポキ シドおよびトリアロマティック ジシアナートからの異方性ネットワーク)

実統例1に対応して、4、4・-ジイソシアナートピフェニル(2. 734g)、メ チルヒドロキノン ピス(4-エポキシブロポキシペンゾエート)(5. 513g) ヒ ドロキノン ピス(4-シアナートペンゾエート)(0. 480g) およびアルミニウ ム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒(0. 2g)の混合 物を製造する。

このようにして製造された混合物およそ0. $5m_8$ を優先類数数で図べる。210で で溶融し195でまで冷却すると、液品フェーズ構造が形成される。この混合物は20分後190での温度で硬化する。

比較例 1 (欧州特許出願 EP 0 252 359 A2による (パイエル社 (Bayer AG) 、発明者: R. ダイン (Dhein) 、H. P. ミューラー (Muller) 、H. M. マイヤー (Mcier) 、R. ジップ (Gipp)))

4. 4' - ジイソシアナートフェニル ベンゾエート (3. 412g) 、4-エボキシプロボキシフェニルー4-エボキシプロボキシペンゾエート (0. 853g) およびジメチルベンジル アンモニウム ジブチル フォスフェート (0. 68g) を、実施例1に述べた方法にしたがって、均一化する。このようにして製造された混合物およそ 0. 5mgを試料ホルダーに設置し、150℃で溶験する。試料は空気の存在下で24時間90℃で焼成し、そして24時間180℃で、24時間200℃で接処理する。得られた製品は透明の外観を有している。反応生成物を個光下に顕微鏡で調べると、この透明の外観は結晶形成の結果であって、形成されたネットワークが液晶特性を有していることによってもたらされたものではないことを、明瞭に示している。

DSC: (10K/min, 30°C, 30°-300°C)

1 1 0℃で吸熱(エダクトの溶融) 1 6 3℃で発熱、最高極大(反応のビーク)

	. 国祭列	查報告	PCT/EP 94/02979
	SUPPLATION OF SUPPLATION OF COSK	K19/38	
	PS SPARCIED	4 6 to 11 to	
IPC 6	COSG COSK		deal on the Rapids Harpeland
13-mars	date term manufact through the attended entires (some of d	into here and, where process, oc	and three coult
	MENTS CONSTRUCTO OF BEING CONTROL		
(week).	Coupen of decreases, with indication, where appropriate, or	d the retrieve passages	Referent to Game Ma.
x	US.A.5 189 117 (HEFNER, JR.) : 1993 see column 2, line 36 - column 60; claims 1-5		1
A	DIE MAKROMOLKULARE CHEMIE, vol.50, October 1991, BASEL, (pages 229 - 239 MORMANN ET AL 'THERMOTROPIC POLY(URETHANE)S FROM NEMATIC DIISOCYAMATES'	сн	1
^	EP.A.D 256 470 (BAYER) 24 Febr see page 2, line 54 - page 9, claims 1-4	11ne 15;	1
		-/	
X ***	the desired are heard on the embassion of tree C.	X Page land, and	
٠٨٠ ===	imperior of until deformance; if the art which is not made deforming the principal delet of the art which is not made to be of principal relevance. Occupance but published als de after the assertantional feet.		The star for prospectively filter data of an analysis with the application to fall to proceed at the control the first or reference; the disposal procession
· ==	men ertych maer derene drojekt an property al actife) as er genal to gespeleien der publischen die deut of meether na er order gegebe begein (der deutscheit) geni artigegeng to gie deut deutschen zu die, gefahlenen er	"Y" destroyee of percents consent for desse desired descention or complete destroyee over the contraction on the ort.	of reference, the distance promption approxime content to commoderate to provide a content to the proper vision the districtions to below of the provider of the distance and to send on a structure obey which the direct own or more other content them only may not our other than the content of the content of the post through reporter to a pursuan district the content of the content of the content of the of content of
) at 4 Car	8 November 1994		15.42.94
~	housing address of the CLA Fundament Federal Option, F.B. 5318 Fundament 3 No. 1250 EVF Sciences T.E. (= 11-30-506.2000, Th. 35 631 upon of, F.M. (= 13-30-506.2010)	Bourganje	, A

	-	PCT/EP 94/02979
	DOCUMENTS CONSIDERED TO ME WHEAVEL	
	Estation of determine, such authorities, where appropriate, of the relevant passages	Retried to doc Pin.
A	US,A,4 377 646 (BLDUNT) 22 March 1983 see column 5, line 63 - column 8, line 40; claims 1,6	7,8
4	EP.A.O 252 359 (BAYER) 13 January 1988 cited in the application	
A	MACROPOLECILES, vol.24, no.5, March 1991, WASHINGTON, US pages 1096 - 1101 MORNAUS ET AL 'POLYMERS FROM MALTIFUNCTIONAL ISOCYAMATES, SYNTHESIS OF LIQUID-CRYSTALLINE POLYURETHANES FROM MCTHYL-SUBSTITUTED BENZOATES'	
^	Cited in the application MAKEDWALEKULARE CHEMIE, vol.190. 1999 pages 1867 — 1879 MIRROYMANIOIS 'SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND POLYMERIZATION OF NEW PORY COMPOUNDS CONTAINING AZOMETHIRE LIMPAGES'	
	cited in the application	

特表平7-508797 (8)

	国際調	查報告 [of Applications Mo
			P 94/02979
Poster document and its rearch report	Political	Passes family member(c)	Publication
US-A-5189117	23-02-93	US-A- 5362822	08-11-94
EP-A-0256470	24-02-88	DE-A- 3628141 DE-A- 3772129	25-02-68 19-09-91
		JP-A- 63051413 US-A- 4791187	04-03-88 13-12-88
· US-A-4377646	22-03-83	US-A- 4357463	02-11-82
		US-A- 4383049	10-05-83
		US-A- 4200697	29-04-80
		US-A- 4357460 US-A- 4346185	02-11-82 24-08-82
I		US-A- 4351919	28-09-82
1		US-A- 4378441	29-03-83
ł.		US-A- 4377659	ZZ-03-83
		US-A- 4125498	14-11-78
EP-A-0252359	13-01-88	DE-A- 3622613	14-01-88
EL 1-0535333		0E-A- 3780721	03-09-92
		JP-A- 63023931	01-02-88
i .		US-A- 476Z901	09-08-88

	国際調子	. 報告 (二	1978 /
			CT/EP 94/02979 2.
	COSG18/00 COSG18/77 COSK19/	•	
	fernesansker Penemblevelik som (IPE) uder noch der automalen i BCTLIFA IV (I+Ast-IV)	Compression and the line	
IPK 6	COSG CO9K		
	er aller melle noch Mindregrichteff geborenge i endfredschungen. Anteriorien for der der der der der der der der der de	•	
	SENTLEGI ANGESPHENE UNTERLAGEN		
	Standman der Vereffendelung, stend erturderlich unter Ang		m Timbe Sorr, Asseption 10c,
x	US.A.5 189 117 (MEFNER, JR.) 23. 1993 siehe Spalte 2, Zeile 16 - Spalt Zeile 60; Ansprüche 1-5		1
^	DIE MAKROMOLKULARE CHEMIE. Bd.50, Oktober 1991. BASEL, CH Setten 229 – 239 MORNAHN ET AL 'THERMOTROPIC POLYTUBETHANE'S FROM NEMATIC DIISOCYAMATES'		1
^	EP,A,O 256 470 (BAYER) 24. Febru siehe Seite 2, Zeile 54 - Seite 15; Ansprüche 1-4	ar 1988 9, Zeile -/	1
	or V-orbifolishings and der Federiting on Fide C to	X have Annual France	
T. Vertile	European va angeprenen Verdisseningen ; mindening, die des jahrennen fause der Verdis-debeset, der der der der der der der der der der	A standard and haling friending lagranders friends angeless at the distinct of posts of posts of the original de granders of posts of posts or to will be a sea of original posts or to the post of the post of the p	g, der soch dem emerschenden Ausstablanden in verfüllstablich verwiese geit und ihr nicht jeden der verleite geit und eine der der soch geschen der soch der soch geschen der soch der
~ ===	mindred, de ver den mermatanden Amerikaansen, paur nach magnetiern Promisentatur versillerinden ensten et		in Palitani agagaga at Agint Arratius Palitanias at
Dames des /	L. November 1994		. 12. 94
	. ROVERDEF 1994		
	Europeander Patranens, P.S. 3018 February 3 N.L 228 NY Regional		

	国際 調査報告	Inters, auto Attendedon
	ALL WISE STERM AND STREET ON THE AGAIN	PCT/EP 94/02979
	Passagning on Versional and passagn and interpreted upon Angels day to Debuggi ber	worlden Tedy Date, Australia No.
A	US,A,4 377 646 (BLOUNT) 22. MXrz 1983 siehe Spalte 5. Zeile 63 - Spalte 8, Zeile 40; Ansprüche 1,6	7,8
A .	EP,A.O 252 359 (BAYER) 13. Januar 1988 in der Anmeldung erwähnt	
^	MACROPOLECUES, 8d.24, Nr.5, Närr 1991, WASHINGTON, US Seiten 1096 – 1101 MCDHANNE TAL 'POLYMERS FROM MULTIFUNCTIONAL ISOCYMANTES, SYWTHESIS OF LIQUID-CREVITALLINE POLYMETHAMES FROM METHYL-SUBSTITUTED 011SOCYMANTO-SUBSTITUTED BENZOATES' In der Anmeldung ervähat	
A	MAKEOPOLEKULAR CHEMIE, Bd.190, 1989 Seften 1867 – 1879 HIRROTMANIOIS 'SYMMESIS, CHARACTERIZATION AND POLYMERIZATION OF NEW EPOXY COMPOUNDS CONTAINING ZOMETHINE LINKAGES' In der Annecidung erwähnt	

US-A-5189117 23-DZ-93 US-A- 5362822 08-11-94	Verditrolature Verd	Verdit Indication Verd	Verdit Indication Verd		图 原 共 独		94/02979
EP-A-025470 24-02-88 DE-A 3628141 25-02-88 DE-A 3772129 19-05-91 JP-A 6151817 04-03-88 DE-A 3772129 19-05-91 JP-A 6151817 04-03-88 DE-A 4791187 13-12-08 DE-A 4791187 13-12-08 DE-A 4791187 13-12-08 DE-A 4383049 10-05-93 US-A 1780721 03-05-92 US-A 1780721 03-05-92 US-A 1780721 03-05-93 US-A 10-05-93 US-A 10-05-93	EP-A-025470 24-02-88 0E-A 3628141 25-02-88 0E-A 3772129 19-09-91 19-A 19-09-91 19-09-91 19-A 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-09-91 19-0	P-A-0254470 24-02-88 DE-A 3628141 25-02-88 DE-A 3772129 19-09-91 DE-A 3772129 19-09-91 DE-A 3772129 19-09-91 DE-A 4771187 13-12-08 DE-A 4771187 13-12-08 DE-A 43737451 02-11-02 US-A 4383049 10-05-03 US-A 4377450 02-11-02 US-A 4377451 29-08-02 US-A 4378441 29-03-03 US-A 437849 12-03-03 US-A 417599 11-01-08 DE-A 1759721 03-09-02 US-A 1759721 03-09-02 US-A 1759721 03-09-02 US-A 1759721 03-09-02	P-A-0254470 24-02-88 DE-A 3628141 25-02-88 DE-A 3772129 19-09-91 DE-A 3772129 19-09-91 DE-A 3772129 19-09-91 DE-A 4771187 13-12-08 DE-A 4771187 13-12-08 DE-A 43737451 02-11-02 US-A 4383049 10-05-03 US-A 4377450 02-11-02 US-A 4377451 29-08-02 US-A 4378441 29-03-03 US-A 437849 12-03-03 US-A 417599 11-01-08 DE-A 1759721 03-09-02 US-A 1759721 03-09-02 US-A 1759721 03-09-02 US-A 1759721 03-09-02	m Recherchenherscha efulures Patembokumm	Calum der Veraffendahung	Minglindeer) des Passadremba	Datum der Verdiffendiebung
0E-A- 3772129 19-09-91 JP-A- 61351413 04-03-88 US-A- 4791187 13-12-68 US-A- 4791187 13-12-68 US-A- 4377646 22-03-61 US-A- 437763 02-11-62 US-A- 4363049 10-05-83 US-A- 437640 02-11-62 US-A- 437640 02-11-62 US-A- 437640 02-11-62 US-A- 4378740 02-08-62 US-A- 4378741 02-08-62 US-A- 4378741 02-08-62 US-A- 4378741 02-08-62 US-A- 1750721 03-09-92 US-A- 1750721 03-09-92 US-A- 1750721 03-09-92 US-A- 1750721 03-09-92	0E-A- 3772129 19-09-91 JP-A- 613051413 04-03-88 US-A- 4791187 13-12-68 US-A- 4791187 13-12-68 US-A- 4377646 22-03-61 US-A- 437453 02-11-62 US-A- 4383049 10-05-63 US-A- 4377640 02-11-62 US-A- 4377640 02-11-62 US-A- 437640 02-11-62 US-A- 437840 02-11-78 US-A- 437841 02-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 43780721 03-09-92 US-A- 1780721 03-09-92 US-A- 1780721 03-09-92 US-A- 1780721 03-09-92 US-A- 1780721 03-09-92	0E-A- 3772129 19-09-91 JP-A- 615051413 04-03-88 US-A- 4791187 13-12-68 US-A- 4791187 13-12-68 US-A- 4391049 10-05-83 US-A- 438049 10-05-83 US-A- 438049 10-05-83 US-A- 4377640 21-162 US-A- 4378760 02-11-62 US-A- 4378760 02-11-62 US-A- 4378760 02-11-62 US-A- 43781919 28-05-82 US-A- 4378191 28-05-82 US-A- 478449 29-03-03 US-A- 478449 29-03-03 US-A- 478459 14-11-78 US-A- 478471 03-09-92 US-A- 4780721 03-09-92 US-A- 1780721 03-09-92 US-A- 1780721 03-09-92 US-A- 1780721 03-09-92	0E-A- 3772129 19-09-91 JP-A- 615051413 04-03-88 US-A- 4791187 13-12-68 US-A- 4791187 13-12-68 US-A- 4391049 10-05-83 US-A- 438049 10-05-83 US-A- 438049 10-05-83 US-A- 4377640 21-162 US-A- 4378760 02-11-62 US-A- 4378760 02-11-62 US-A- 4378760 02-11-62 US-A- 43781919 28-05-82 US-A- 4378191 28-05-82 US-A- 478449 29-03-03 US-A- 478449 29-03-03 US-A- 478459 14-11-78 US-A- 478471 03-09-92 US-A- 4780721 03-09-92 US-A- 1780721 03-09-92 US-A- 1780721 03-09-92 US-A- 1780721 03-09-92	US-A-5189117	23-02-93	US-A- 5362822	08-11-94
JP-A 63051413 04-03-88 US-A 4177646 22-03-93 US-A 4157453 02-11-92 US-A 4177646 22-03-93 US-A 4157453 02-11-92 US-A 4177646 22-03-93 US-A 4157450 02-11-92 US-A 4177640 21-92 US-A 4177640 24-08-92 US-A 4177640 24-08-92 US-A 4178641 29-03-93 US-A 4178641 29-03-93 US-A 417869 22-01-93 US-A 417869 22-01-93 US-A 417869 22-01-93 US-A 417869 23-01-93 US-A 417869 23-01-93 US-A 1780721 03-09-92 US-A 1780721 03-09-92 US-A 1780721 03-09-92	JP-A 63051413 04-03-88 US-A 4777646 22-03-03 US-A 4357453 02-11-02 US-A 4377646 22-03-03 US-A 4357453 02-11-02 US-A 4377640 12-03-03 US-A 4377640 02-11-02 US-A 437640 02-11-02 US-A 437640 02-11-02 US-A 437640 02-11-02 US-A 437841 29-03-03 US-A 437841 29-03-03 US-A 437859 22-03-03 US-A 437859 12-03-03 US-A 437859 12-03-03 US-A 412598 14-11-78 US-A 1760721 03-09-02 US-A 1760721 03-09-02 US-A 1760721 03-09-02 US-A 1760721 03-09-02	JP-A 63051413 04-03-88 US-A 477646 22-03-03 US-A 4357453 02-11-02 US-A 4377646 22-03-03 US-A 4357453 02-11-02 US-A 4377640 22-03-03 US-A 4357450 02-11-02 US-A 437640 02-11-02 US-A 437640 22-01-02 US-A 437640 22-01-02 US-A 437841 29-03-03 US-A 437841 29-03-03 US-A 437859 22-03-03 US-A 437859 22-03-03 US-A 437859 22-03-03 US-A 412598 14-11-78 US-A 1760721 03-09-02 JP-A 0252359 13-01-08	JP-A 63051413 04-03-88 US-A 477646 22-03-03 US-A 4357453 02-11-02 US-A 4377646 22-03-03 US-A 4357453 02-11-02 US-A 4377640 22-03-03 US-A 4357450 02-11-02 US-A 437640 02-11-02 US-A 437640 22-01-02 US-A 437640 22-01-02 US-A 437841 29-03-03 US-A 437841 29-03-03 US-A 437859 22-03-03 US-A 437859 22-03-03 US-A 437859 22-03-03 US-A 412598 14-11-78 US-A 1760721 03-09-02 JP-A 0252359 13-01-08	EP-A-0256470	24-02-88	OE-A- 3628141-	
U5-A- 4791187 13-12-68 U5-A- 439763 02-11-82 U5-A- 4393049 10-05-83 U5-A- 4383049 10-05-83 U5-A- 4383049 10-05-83 U5-A- 437640 02-11-82 U5-A- 437640 02-11-82 U5-A- 437640 02-11-82 U5-A- 437640 02-11-82 U5-A- 437841 29-05-82 U5-A- 437863 12-05-82 U5-A- 1780721 03-05-92 U5-A- 1780721 03-05-92 U5-A- 1780721 03-05-92 U5-A- 1780721 03-05-92	U5-A- 4791187 13-12-68 U5-A- 4377646 U5-A- 4377643 02-11-82 U5-A- 4383049 10-05-83 U5-A- 4383049 10-05-83 U5-A- 437640 02-11-82 U5-A- 437841 29-03-63 U5-A- 437853 22-03-83 U5-A- 437853 23-03-93-92 U5-A- 1780721 03-09-92 U5-A- 1780721 03-09-92 U5-A- 1780721 03-09-92 U5-A- 1780721 03-09-92	U5-A- 4791187 13-12-68 U5-A- 4391487 30-2-11-82 U5-A- 4393049 10-05-83 U5-A- 4383049 10-05-83 U5-A- 4383049 10-05-83 U5-A- 43757450 02-11-82 U5-A- 43757450 02-11-82 U5-A- 43757450 02-11-82 U5-A- 4375819 28-05-82 U5-A- 4178441 29-03-83 U5-A- 417845 22-03-83 U5-A- 417858 22-03-83 U5-A- 1780721 03-09-92 U5-A- 1780721 03-09-92 U5-A- 1780721 03-09-92	U5-A- 4791187 13-12-68 U5-A- 4391487 30-2-11-82 U5-A- 4393049 10-05-83 U5-A- 4383049 10-05-83 U5-A- 4383049 10-05-83 U5-A- 43757450 02-11-82 U5-A- 43757450 02-11-82 U5-A- 43757450 02-11-82 U5-A- 4375819 28-05-82 U5-A- 4178441 29-03-83 U5-A- 417845 22-03-83 U5-A- 417858 22-03-83 U5-A- 1780721 03-09-92 U5-A- 1780721 03-09-92 U5-A- 1780721 03-09-92				
US-A- 4381049 10-05-83 US-A- 4200697 29-04-60 US-A- 4357460 02-11-02 US-A- 4316185 24-06-02 US-A- 4316195 24-06-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 EP-A-0252359 13-01-88 0E-A- 1622613 14-01-88 0E-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	US-A- 4381049 10-05-83 US-A- 4200697 29-04-60 US-A- 4357460 02-11-02 US-A- 4316185 24-06-02 US-A- 4316195 24-06-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 EP-A-0252359 13-01-88 0E-A- 1622613 14-01-88 0E-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	US-A- 4383049 10-05-83 US-A- 4200697 29-04-60 US-A- 4357460 02-11-02 US-A- 4316185 24-06-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 1760721 03-09-92 US-A- 3760721 03-09-92 US-A- 1760721 03-09-92	US-A- 4383049 10-05-83 US-A- 4200697 29-04-60 US-A- 4357460 02-11-02 US-A- 4316185 24-06-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 1760721 03-09-92 US-A- 3760721 03-09-92 US-A- 1760721 03-09-92				
US-A- 4381049 10-05-83 US-A- 4200697 29-04-60 US-A- 4357460 02-11-02 US-A- 4316185 24-06-02 US-A- 4316195 24-06-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 EP-A-0252359 13-01-88 0E-A- 1622613 14-01-88 0E-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	US-A- 4381049 10-05-83 US-A- 4200697 29-04-60 US-A- 4357460 02-11-02 US-A- 4316185 24-06-02 US-A- 4316195 24-06-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 EP-A-0252359 13-01-88 0E-A- 1622613 14-01-88 0E-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	US-A- 4383049 10-05-83 US-A- 4200697 29-04-60 US-A- 4357460 02-11-02 US-A- 4316185 24-06-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 1760721 03-09-92 US-A- 3760721 03-09-92 US-A- 1760721 03-09-92	US-A- 4383049 10-05-83 US-A- 4200697 29-04-60 US-A- 4357460 02-11-02 US-A- 4316185 24-06-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4319199 28-09-02 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 1760721 03-09-92 US-A- 3760721 03-09-92 US-A- 1760721 03-09-92		24.03.03	UF-A- 4257463	02-11-02
U5-A- 4200597 29-04-80 - U5-A- 4375460 02-11-82 U5-A- 4375460 02-11-82 U5-A- 4375191 02-05-82 U5-A- 437841 25-03-82 U5-A- 437841 25-03-83 U5-A- 4377659 22-03-83 U5-A- 417559 22-03-83 U5-A- 417559 23-03-83 U5-A- 4175931 14-11-78 U5-A- 1760721 03-05-92 U5-A- 1760721 03-05-92 U5-A- 1760721 03-05-92	U5-A- 4200597 29-04-00 - U5-A- 43757460 02-11-02 - U5-A- 43757460 02-11-02 - U5-A- 43757460 02-11-02 - U5-A- 4375191 02-05-02 - U5-A- 437841 29-03-03 - U5-A- 437859 22-03-03 - U5-A- 4377659 22-03-03 - U5-A- 4125498 14-11-78 - U5-A- 1750721 03-09-92 - U5-A- 1750721 03-09-92 - U5-A- 1750721 03-09-92 - U5-A- 1750721 03-09-92	U5-A- 4200597 29-04-00 - U5-A- 4375460 02-11-02 U5-A- 4375460 02-11-02 U5-A- 4375191 02-05-02 U5-A- 437841 29-03-03 U5-A- 437841 29-03-03 U5-A- 417559 22-03-03 U5-A- 4125498 14-11-78 U5-A- 1760721 03-09-92 U5-A- 1760721 03-09-92 U5-A- 1760721 03-09-92	U5-A- 4200597 29-04-00 - U5-A- 4375460 02-11-02 U5-A- 4375460 02-11-02 U5-A- 4375191 02-05-02 U5-A- 437841 29-03-03 U5-A- 437841 29-03-03 U5-A- 417559 22-03-03 U5-A- 4125498 14-11-78 U5-A- 1760721 03-09-92 U5-A- 1760721 03-09-92 U5-A- 1760721 03-09-92	03-Y-4311040	22-03-03		
US-A- 4346185 24-08-02 US-A- 431919 28-09-02 US-A- 4378441 29-03-03 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4177659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 1760721 03-09-02 US-A- 1760721 03-09-02 US-A- 1760721 03-09-02	US-A- 4346185 24-08-02 US-A- 431919 28-09-02 US-A- 4378441 29-03-03 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4177659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 US-A- 1760721 03-09-02 US-A- 1760721 03-09-02 US-A- 1760721 03-09-02	US-A 4346185 24-08-02 US-A 431919 28-09-02 US-A 4378441 29-03-03 US-A 4377659 22-03-03 US-A 417569 22-03-03 US-A 4125498 14-11-78 US-A 1760721 03-09-02 US-A 1760721 03-09-02 US-A 1760721 03-09-02	US-A 4346185 24-08-02 US-A 431919 28-09-02 US-A 4378441 29-03-03 US-A 4377659 22-03-03 US-A 417569 22-03-03 US-A 4125498 14-11-78 US-A 1760721 03-09-02 US-A 1760721 03-09-02 US-A 1760721 03-09-02				
US-A- 4351929 28-09-02 US-A- 437841 29-03-03 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 EP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 1622613 14-01-88 DE-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	US-A- 4351929 28-09-02 US-A- 437841 29-03-03 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 EP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 1622613 14-01-88 DE-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	US-A- 4351919 28-09-02 US-A- 437841 29-03-03 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 IP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 1622613 14-01-88 DE-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	US-A- 4351919 28-09-02 US-A- 437841 29-03-03 US-A- 4377659 22-03-03 US-A- 4125498 14-11-78 IP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 1622613 14-01-88 DE-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88			US-A 4357460	02-11-82
U5-A 4378441 29-03-03 U5-A 4377559 22-03-03 U5-A 4125498 14-11-78 U5-A 4125498 14-11-78 U5-A 1750721 03-09-02 U5-A 1750721 03-09-02 U5-A 25033931 01-02-88	U5-A 4378441 29-03-03 U5-A 4377559 22-03-03 U5-A 4125498 14-11-78 U5-A 4125498 14-11-78 U5-A 1750721 03-09-02 U5-A 1750721 03-09-02 U5-A 25033931 01-02-88	U5-A 4378441 29-03-03 U5-A 4377559 22-03-03 U5-A 4125498 14-11-78 U5-A-0252359 13-01-88 0E-A 1750721 03-09-02 U5-A 1750721 03-09-02 U5-A 1750721 03-09-02	U5-A 4378441 29-03-03 U5-A 4377559 22-03-03 U5-A 4125498 14-11-78 U5-A-0252359 13-01-88 0E-A 1750721 03-09-02 U5-A 1750721 03-09-02 U5-A 1750721 03-09-02				24-08-82
U5-A- 4377659 22-03-03 U5-A- 4125498 14-11-78 EP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 1622613 14-01-88 DE-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	U5-A- 4377659 22-03-03 U5-A- 4125498 14-11-78 EP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 1622613 14-01-88 DE-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	U5-A- 4377659 22-03-03 U5-A- 412598 14-11-78 IP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 1622613 14-01-88 DE-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	U5-A- 4377659 22-03-03 U5-A- 412598 14-11-78 IP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 1622613 14-01-88 DE-A- 1760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88				
CP-A-0252359 13-01-88 DE-A 1622613 14-01-88 DE-A 1700721 03-09-92 JP-A 6122613 14-01-88 DE-A 1700721 03-09-92 JP-A 61223931 01-02-88	CP-A-0252359 13-01-88 0E-A 1525439 14-01-88 0E-A 1760721 03-09-92 19-A 19-2523931 01-02-88 0E-A 1760721 03-09-92 19-A 63023931 01-02-88	P-A-0252359 13-01-88 DE-A 1525439 14-01-88 DE-A 3760721 03-09-92 JP-A 61223931 01-02-88	P-A-0252359 13-01-88 DE-A 1525439 14-01-88 DE-A 3760721 03-09-92 JP-A 61223931 01-02-88				
EP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 3622613 14-01-88 DE-A- 3760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	EP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 3622613 14-01-88 DE-A- 3760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	FP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 3622613 14-01-88 DE-A- 3760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	FP-A-0252359 13-01-88 DE-A- 3622613 14-01-88 DE-A- 3760721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88				
0E-A- 3780721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	0E-A- 3780721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	0E-A- 3780721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	0E-A- 3780721 03-09-92 JP-A- 63023931 01-02-88	FP-A-0252359	13-01-88		
JP-A- 63023931 01-02-88 U3-A- 4762901 09-08-88	JP-A- 63023931 01-02-88 U3-A- 4762901 09-08-88	JP-A 63023931 01-02-88 U3-A 4762901 09-08-88	JP-A 63023931 01-02-88 U3-A 4762901 09-08-88			DE-A- 3780721	03-09-92
US-A- 4762901 09-08-88	US-A- 4762901 09-08-88	U5-A- 4762901 09-08-88	U5-A- 4762901 09-08-88			JP-A- 63023931	
						03-W- 4/65A01	09-08-88
		· ·					
				·	٠		
						·	

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
\square IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потигр.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.